



CM 1993 M

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/00, 3/20, 3/37 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/45400 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01971 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. April 1998 (03.04.98) | | (81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Prioritätsdaten: 197 14 657.0 9. April 1997 (09.04.97) DE | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BENCKISER N.V. [NL/NL]; World Trade Center AA, Schiphol Boulevard 229, NL-1118 BH Schiphol Airport (NL). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHNSORGE, Harald [DE/DE]; Bad-Aussee-Strasse 17, D-67069 Ludwigshafen (DE). ROBINSON, Paul [GB/DE]; Hauptstrasse 27, D-68526 Ladenburg (DE). | | | |
| (74) Anwalt: LEDERER, KELLER & RIEDERER; Prinzregentenstrasse 16, D-80538 München (DE). | | | |

(54) Title: WATER-SOLUBLE, WATER-SOFTENING BUILDER

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHER, WASSERENTHÄRTENDER BUILDER

(57) Abstract

A water-soluble, water-softening builder in the form of a tablet contains 40–98 % by weight of a combination of (a) one or several organic, multifunctional polycarboxylic acids or their alkali salts; and (b) a polymer with water-softening properties, in a ratio by weight from a:b from 80:20 to 50:50. The polymer with water-softening properties is a partially neutralised polyacrylic acid with a molecular weight from 1500 to 8000.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein wasserlöslicher, wasserenthärtender Builder in Form einer Tablette enthaltend 40–98 Gew.-% einer Kombination aus a) einer oder mehreren organischen, multifunktionellen Polycarbonsäure(n) oder deren Alkalosalzen, und b) einem Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften, in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 80:20 bis 50:50, wobei das Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften eine teilneutralisierte Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1500–8000 ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|---|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Dic chenmalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | IU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Wasserlöslicher, wasserenthärtender Builder

Die Erfindung betrifft einen wasserlöslichen, wasserenthärtenden Builder in Form einer Tablette.

Wasserenthärtende Builder in Tablettenform sind vielfach bekannt. Tabletten haben verschiedene Vorteile gegenüber Pulverprodukten: Sie sind einfacher zu dosieren und handzuhaben und können einfacher dem Waschgut zugesetzt werden, sie sind kompakter und erleichtern eine wirtschaftliche Lagerung.

Die Anmelderin vertreibt selbst wasserenthärtende Tabletten (calgon 2-Phasen Tabs) und solche Tabletten werden beschrieben in EP-A1-0 628 627 (Benckiser), CH-577 937 (Lonza), WO-A1-95/21908 (Henkel) und EP-A2-0 622 449 (Hüls).

Üblicherweise werden wasserenthärtende Tabletten hergestellt durch Verpressen oder Kompaktieren von wasserenthärtenden Pulvern. Es ist jedoch schwierig ein ausgeglichenes Verhältnis zu finden zwischen der notwendigen Härte und Abriebfestigkeit der Tablette und ihrer Eigenschaft in der Waschflotte schnell zu zerfallen und/oder sich aufzulösen. Bei Tabletten, die nur unter einem leichten Preßdruck hergestellt wurden, besteht die Neigung zum Zerbröseln und bei der Handhabung und der Verpackung zu

zerfallen; stärker verpreßte Tabletten sind zwar haltbarer aber zerfallen und dispergieren auch in der Waschflotte schlechter.

Verschiedene Lösungen sind bereits vorgeschlagen worden, besonders bei Detergens-Tabletten, um deren physikalische Eigenschaften (Festigkeit, Abriebfestigkeit und Dispersionsvermögen) zu verbessern.

GB 983243 und GB 989683 (Colgate-Palmolive) offenbaren Detergens-Tabletten mit verbesserten Auflösungseigenschaften, die durch Kompaktieren von sprühgetrockneten Detergenspulvern und Besprühen mit Wasser oder wäßriger Natriumsilikatlösung zur Verminderung des Anteils an Feinteilchen hergestellt wurden. Die gesamte Tablette wird mit einem filmbildenden Polymer überschichtet zur Verbesserung der Abriebfestigkeit. Die Verwendung von Polyacrylsäure wird nicht offenbart.

EP-A-0 466 484 (Unilever) offenbart Detergens-Tabletten aus kompaktierten Teilchen enger Größenverteilung und gleichmäßiger und regulärer Teilchengröße. Daraus resultiert der Vorteil eines attraktiven Aussehens und eines besseren Zerfalls in der Waschflotte.

EP-A2-0 522 766 offenbart Detergenstabletten aus kompaktierten teilchenförmigen Detergens-Zusammensetzungen, in welchen zumindest ein Teil der Teilchen mit einem Material gecoatet ist, das als Bindemittel wirkt, aber auch den Zerfall in der Waschflotte fördert. Obgleich Polymere als geeignete Zerfallszusätze beansprucht werden, wird Polyacrylsäure nicht offenbart.

EP-A2-0 711 828 (Unilever) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Detergens-Tabletten durch Kompaktieren von teilchenförmigen Detergens-Zusammensetzungen, in denen ein Bindemittel verteilt ist, das eine Schmelztemperatur im Bereich von 35-90°C aufweist, wobei die Kompaktierung zu Tabletten bei einer Temperatur oberhalb von 28°C aber unterhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels stattfindet. Polyacrylate

werden genannt als mögliche Bindemittel, Polyacrylsäure wird jedoch nicht offenbart.

Polymere und Copolymeren von Acrylsäure sind bekannte Bestandteile von Waschmitteln und Wasserenthärtern. Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, Alkalosalze solcher Polymerer oder Copolymerer zu Tablettenformulierungen zuzugeben.

WO-A1-92/18604 (Henkel) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Detergens-Tabletten für Geschirrspülmaschinen, wobei Zusammensetzungen enthaltend Alkalipolyacrylat agglomeriert und im Fließbett getrocknet werden.

WO-A1-93/00419 (Henkel) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Detergens-Tabletten für Geschirrspülmaschinen, wobei eine vorhydratisierte Mischung von Alkalipolyacrylat und Natriumcarbonat hergestellt wird, welche dann mit den anderen Komponenten der Tablette vermischt wird.

WO-A1-95/21908 (Henkel) offenbart Tabletten, die Builder enthalten, einschließlich Schichtsilikaten und die einen reduzierten Wassergehalt besitzen und sich durch gute Wasserlöslichkeit auszeichnen sollen. Salze von Polyacrylaten werden hierbei als Disintegrationsmittel genannt.

EP-A1-628 627 (Benckiser) offenbart einen wasserlöslichen, wasserenthärtenden Builder in Form einer Tablette bestehend aus

A) 60-98 Gew.% einer Kombination aus

- a) Citrat und/oder Citronensäure und
- b) einem als Enthärter wirksamen Polymer

in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 70:30 bis 50:50, vorzugsweise 65:35 bis 55:45,

B) 0,5-6 Gew.% Polyethylenglykol

C) 0-38 Gew.% weiterer Hilfsstoffe

Obgleich Polyacrylsäure als ein Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften angesehen werden kann, ist die Verwendung von

Polyacrylsäure in dieser Druckschrift nicht ausdrücklich beschrieben.

Die Anmelderin hat sich zur Aufgabe gesetzt, die Tabletteneigenschaften (Härte, Festigkeit, Abriebfestigkeit, Auflösungsvermögen in der Waschflotte) von wasserlöslichen, wasserenthärtenden Buildern in Form einer Tablette zu verbessern. Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß in solchen Tabletten, die 40-98 Gew.% einer Kombination aus a) einer organischen, multifunktionellen Polycarbonsäure oder deren Alkalosalzen und b) einem Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften als Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften Polyacrylsäure in der Säureform eingesetzt wird. Insbesondere soll erfindungsgemäß eine Polyacrylsäure verwendet werden mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 8000.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein wasserlöslicher, wasserenthärtender Builder in Form einer Tablette enthaltend 40-98 Gew.% einer Kombination aus

a) einer oder mehreren organischen, multifunktionellen Polycarbonsäure(n) oder deren Alkalosalzen und
b) einem Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 80:20 bis 50:50, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften eine teilneutralisierte Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1500-8000 ist.

Unter einer organischen, multifunktionellen Polycarbonsäure wird eine mehrbasische Carbonsäure mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, beispielsweise Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen, verstanden. Geeignete multifunktionelle Polycarbonsäuren sind Gluconsäure, Weinsäure und Citronensäure. Bevorzugt wird Citronensäure, die, wie die anderen Säuren, in Säureform oder als Alkalosalz eingesetzt werden kann.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Polyacrylsäure wird ein Homopolymer der Acrylsäure, welches noch freie

Carbonsäuregruppen enthält, verstanden. Unter diesem Begriff soll erfindungsgemäß auch eine teilneutralisierte Polyacrylsäure verstanden werden.

Der Begriff "teilneutralisiert" in diesem Zusammenhang soll aber auf jeden Fall eine Neutralisation von mehr als 90% der freien Carboxylgruppen ausschließen.

Die einzusetzende Polyacrylsäure soll ein Molekulargewicht von 1500 bis 8000 besitzen.

Eine geeignete Polyacrylsäure, die im Handel erhältlich ist, ist das Produkt Norasol LMW45D der Firma Norsohaas. Dies ist eine teilneutralisierte Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4500.

Die erfindungsgemäße Buildertablette kann außerdem weitere übliche Zusätze enthalten, insbesondere enthält sie vorzugsweise Polyethylenglycol, vorzugsweise in einer Menge von 0,5-6 Gew.%. Geeignete Polyethylenglycole sind solche mit relativ hohem Ethoxylierungsgrad, beispielsweise Polyethylenglycole mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 6000.

Die erfindungsgemäßen Tabletten können weiterhin übliche Tablettierungshilfsmittel enthalten, wie beispielsweise mikrokristalline Zellulose und auch Natriumbicarbonat.

Härte, Löslichkeit und Abriebsfestigkeit der Tabletten werden nach folgenden Meßmethoden bestimmt:

Die Härte der Tabletten wurde bestimmt mit Hilfe eines Erichsen 486 Härtetestgeräts. Das Gerät mißt die Kraft, die erforderlich ist, um eine Tablette zu zerbrechen.

Die Löslichkeit einer Tablette wird dadurch gemessen, daß sie innerhalb eines Käfigs mit 6 mm weiten Fenstern in einem Becher enthaltend 1 l Wasser von Raumtemperatur untergetaucht wird. Die

Tablette wird als aufgelöst betrachtet, wenn alle Teilchen durch die Fenster des Käfigs ausgetreten sind.

Die Abriebfestigkeit einer Tablette wird dadurch gemessen, daß 10 Tabletten in einen rechteckigen Plastikbehälter (170 mm x 110 mm x 110 mm) gelegt werden und der Behälter mit einer Geschwindigkeit von 40 Umdrehungen pro Minute während einer Minute rotiert wird. Die Menge an Pulver, die in dem Behälter erzeugt wird, wird gewogen und in Prozent des ursprünglichen Tablettengewichts vermerkt.

Beispiel:

50 Teile Natriumcitrat-Dihydrat, 19 Teile Natriumbicarbonat, 22 Teile Norasol LMW45D (Polyacrylsäure), 3 Teile Polyethylenglycol (6000) und 6 Teile Avicel (mikrokristalline Zellulose) wurden trocken vermischt und das so erhaltene granuläre Produkt wurde in einer Rotationspresse bei einem Druck von 70 KN zu Tabletten verpreßt.

Die so hergestellten erfindungsgemäßigen Tabletten wurden verglichen mit auf gleiche Weise hergestellten Tabletten, die anstelle von Polyacrylsäure das Natriumsalz eines Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymers (Sokalan CP5 ex-BASF) bzw. das Natriumsalz eines teilneutralisierten Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymers (Sokalan CP45 ex-BASF) enthielten.

Die genauen Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele A und B und die Testergebnisse bezüglich Härte, Löslichkeit und Brüchigkeit sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Aus diesen Vergleichsversuchen ist ersichtlich, daß durch den erfindungsgemäßigen Einsatz von Polyacrylsäure in der Säureform die Härte der Tablette erhöht und ihre Abriebfestigkeit verbessert werden konnte ohne Verschlechterung der Löslichkeitseigenschaften.

Tabelle

| <u>Bestandteil</u> | <u>Vergleichsbeispiele</u> | | <u>Erfindung</u> |
|-------------------------------------|----------------------------|-------|------------------|
| | A (%) | B (%) | (%) |
| Citronensäure | 15 | 15 | - |
| Na-citrat-dihydrat | 27 | 27 | 50 |
| Kaliumbicarbonat | 27 | 27 | - |
| Natriumbicarbonat | - | - | 19 |
| Sokalan CP5 gran. ^R (1) | 11 | - | - |
| Sokalan CP45 gran. ^R (2) | 11 | 22 | - |
| Norasol LMW45D ^R (3) | - | - | 22 |
| PEG6000 | 3 | 3 | 3 |
| Avicel ^R (4) | 6 | 6 | 6 |

| <u>Eigenschaften</u> | <u>Meßergebnisse</u> | | |
|----------------------|----------------------|-------|-------|
| Härte (N) | 110 | 115 | 217 |
| Löslichkeit (s) | 60-70 | 60-70 | 60-70 |
| Abriebfestigkeit (%) | 16 | 16 | 7 |

(1) gran. Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer ex BASF

(2) gran. Na-Salz eines teilneutralisierten Acrylsäure/
Maleinsäure-Copolymers ex BASF

(3) Polyacrylsäure in Säureform, MG 4500, ex Norsohaas

(4) mikrokristalline Cellulose

Patentansprüche

1.) Wasserlöslicher, wasserenthärtender Builder in Form einer Tablette enthaltend 40-98 Gew.% einer Kombination aus

- a) einer oder mehreren organischen, multifunktionellen Polycarbonsäure(n) oder deren Alkalosalzen und
- b) einem Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften

in einem Gewichtsverhältnis von a:b von 80:20 bis 50:50, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit wasserenthärtenden Eigenschaften eine teilneutralisierte Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1500-8000 ist.

2.) Builder nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die multifunktionelle Polycarbonsäure Zitronensäure ist.

3.) Builder nach einem der vorgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß er außerdem 0,5-6 Gew.% Polyethylenglykol enthält.

4.) Verwendung einer Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1500-8000 zusammen mit einer organischen, multifunktionellen Polycarbonsäure oder deren Alkalosalz in einer Buildertablette zur Verbesserung deren Tabletteneigenschaften (Härte, Abriebfestigkeit, Auflösungsvermögen in der Waschflotte).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|---------------------|
| Inte. | onal Application No |
| PCT/EP 98/01971 | |

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D17/00 C11D3/20 C11D3/37

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| P, X | EP 0 812 808 A (CLEANTABS AS) 17 December 1997 see page 3, line 5 - line 47; claims 1,2,4,9,10 --- | 1-4 |
| A | DE 43 18 902 A (BENCKISER GMBH JOH A) 8 December 1994 cited in the application see page 2, line 30 - line 42; claims 1-4 --- | 1-4 |
| A | EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES) 16 September 1992 see claims 1,5,6,9; examples; tables 1,2 --- | 1,2 |
| A | DE 41 21 307 A (HENKEL KGAA) 7 January 1993 see page 3, line 45 - line 48; tables 1,2 ----- | 1,2 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 August 1998

26/08/1998

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01971

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|--|---|--|--|
| EP 0812808 | A | 17-12-1997 | DK | 65596 A | | 13-12-1997 |
| DE 4318902 | A | 08-12-1994 | AT DE DK EP ES GR SI | 150081 T 59402005 D 628627 T 0628627 A 2098820 T 3023207 T 628627 T | | 15-03-1997 17-04-1997 25-08-1997 14-12-1994 01-05-1997 30-07-1997 31-10-1997 |
| EP 0504091 | A | 16-09-1992 | DK | 47091 A | | 16-09-1992 |
| DE 4121307 | A | 07-01-1993 | AT DE DK WO EP ES | 127835 T 59203697 D 591282 T 9300419 A 0591282 A 2076768 T | | 15-09-1995 19-10-1995 08-01-1996 07-01-1993 13-04-1994 01-11-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01971

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00 C11D3/20 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr |
|-----------|---|-------------------|
| P, X | EP 0 812 808 A (CLEANTABS AS) 17. Dezember 1997 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 47; Ansprüche 1,2,4,9,10 --- | 1-4 |
| A | DE 43 18 902 A (BENCKISER GMBH JOH A) 8. Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 30 - Zeile 42; Ansprüche 1-4 --- | 1-4 |
| A | EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES) 16. September 1992 siehe Ansprüche 1,5,6,9; Beispiele: Tabellen 1.2 --- -/- | 1.2 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. August 1998

26/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01971

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr |
|-----------|--|-------------------|
| A | DE 41 21 307 A (HENKEL KGAA) 7. Januar 1993 siehe Seite 3, Zeile 45 - Zeile 48; Tabellen 1,2 ----- | 1,2 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01971

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP 0812808 A | 17-12-1997 | DK 65596 A | 13-12-1997 |
| DE 4318902 A | 08-12-1994 | AT 150081 T DE 59402005 D DK 628627 T EP 0628627 A ES 2098820 T GR 3023207 T SI 628627 T | 15-03-1997 17-04-1997 25-08-1997 14-12-1994 01-05-1997 30-07-1997 31-10-1997 |
| EP 0504091 A | 16-09-1992 | DK 47091 A | 16-09-1992 |
| DE 4121307 A | 07-01-1993 | AT 127835 T DE 59203697 D DK 591282 T WO 9300419 A EP 0591282 A ES 2076768 T | 15-09-1995 19-10-1995 08-01-1996 07-01-1993 13-04-1994 01-11-1995 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)